

(19)



Eur päisches Patentamt

Eur pean Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 916 647 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
19.05.1999 Patentblatt 1999/20

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C07C 227/00**, C07C 229/14,  
C08G 18/08

(21) Anmeldenummer: 98120724.4

(22) Anmeldetag: 31.10.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: 13.11.1997 DE 19750186

(71) Anmelder: **BAYER AG**  
**51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **König, Eberhard, Dr.**  
**51375 Leverkusen (DE)**  
• **Schütze, Detlef-Ingo, Dr.**  
**51061 Köln (DE)**  
• **Meixner, Jürgen, Dr.**  
**47803 Krefeld (DE)**

(54) **Hydrophilierungsmittel, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung als Dispergator für wässrige Polyurethan-Dispersionen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Hydrophilierungsmittel, dessen Herstellung und Verwendung, insbesondere als Dispergator in wäßrigen PUR-Dispersionen.

**EP 0 916 647 A2**

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Hydrophilierungsmittel, dessen Herstellung und Verwendung, insbesondere als Dispergator in wäßrigen PUR-Dispersionen.

[0002] Bekanntlich werden NCO-Prepolymere durch Umsetzung mit geeigneten Molekülen, die ionische Gruppen wie z.B. Carboxylatanionen tragen, hydrophiliert. Derart hydrophilierte Polyurethane können in Wasser dispergierte Polyurethan-Kunststoffe zwecks Herstellung von Beschichtungen für z.B. Textilien, Bleche, Stein oder Holz überführt werden. Ein Review-Artikel von Rosthauser und Nachtkamp in „Advances in Urethane Science und Technology, Band 10, Seite 121-162 (1987) umfaßt das Wissen auf diesem Gebiet.

[0003] Eine Gruppe von leicht zugänglichen Dispergator-Bausteinen stellen die Umsetzungsprodukte von Alkalimetallsalzen der Acrylsäure mit Diaminen dar, wie sie in der DE-A 2 034 479 beschrieben werden.

[0004] Diese Gruppe von Dispergatoren hat den Nachteil, daß durch die Anwesenheit des nichtflüchtigen Basenanteils, im obigen Falle Natrium, die Dispergatoren bleibend hydrophiliert sind, also auch nach Applikation und Einbrennen der PUR-Dispersion. Die hiermit hergestellten Textilbeschichtungen oder Lacke besitzen immer eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Wasser. Ein weiterer Nachteil dieser Gruppe von Dispergatoren ist die starke gelb-braune Eigenfärbung, die sich störend bei hellfarbigen Beschichtungen bemerkbar macht.

[0005] Aufgabe der Erfindung war es daher, nach einem einfachen Verfahren einen Dispergator zur Verfügung zu stellen, der zum einen farblos ist und der zum anderen die Möglichkeit bietet, die Neutralisation, also die Salzbildung, mit einem Amin oder einem Alkalihydroxid vorzunehmen. Diese Aufgabe wurde mit dem Auffinden der erfindungsgemäßen Verbindung gelöst.

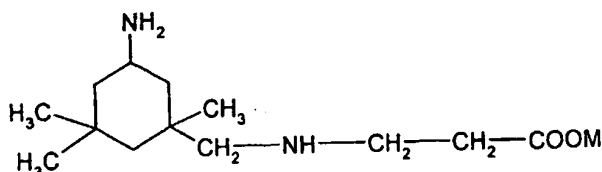
[0006] Gegenstand der Erfindung sind Hydrophilierungsmittel hergestellt durch Michael-Addition von 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan mit 1 bis 2 Mol einer  $\alpha,\beta$ , ungesättigten Carbonsäure und gegebenenfalls anschließende Neutralisierung mit bis zu der COOH-Gruppe äquivalenten Menge (Erd)alkalihydroxid und/oder Aminen und/oder Ammoniak.

[0007] Gegenstand der Erfindung ist schließlich die Verwendung der erfindungsgemäßen Hydrophilierungsmittel als Kettenverlängerer von NCO-Prepolymeren gegebenenfalls nach Neutralisierung der Carboxylgruppen mit Metallbasen (Erd)alkalihydroxid, oder Aminen und/oder Ammoniak zur Herstellung wäßriger PUR-Dispersionen oder hydrophiliert PUR-Beschichtungen aus Lösung für Beschichtungen von Leder und Textilien.

[0008] Erfindungswesentlich ist die Tatsache, daß die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Säure unmittelbar und nicht ihr Alkalisalz, wie in der bereits zitierten DE-A 203 4479 beschrieben, mit Isophorondiamin umgesetzt wird und daß dieses Umsetzungsprodukt eine lagerstabile, fast farblose Verbindung ergibt. Diese lagerstabile Verbindung kann in NCO-Prepolymerketten eingebaut werden und anschließend neutralisiert werden.

[0009] Die erfindungsgemäßen Hydrophilierungsmittel stellen Umsetzungsprodukte (Additionsprodukte) von Isophorondiamin (1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan, IPDA) mit 1 bis 2 Mol  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren, (wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure oder Crotonsäure) dar. Bevorzugt ist jedoch das Additionsprodukt von IPDA und Acrylsäure, wobei ein Verbindungsgemisch aus nicht umgesetztem IPDA, Monoaddukt und Diaddukt entsteht.

[0010] Das weitaus überwiegend gebildete Monoaddukt hat die Formel



in welcher

M für H, (Erd)alkali wie Na, K,  $1/2$ Ca,  $1/2$ Mg oder einen aminischen Rest steht.

[0011] Als aminische Reste seien genannt:  $\text{NH}_4^+$ ,  $-\text{N}(\text{R})_3$  mit R = Methyl, Ethyl und/oder Hydroxyether.

[0012] Bevorzugte Amine zur Neutralisation der erfindungsgemäßen Hydrophilierungsmittel sind zum einen flüchtige tert.-Amine, wie z.B. Dimethylethanolamin oder Triethylamin, und zum anderen diprimäre Amine, die eingebaut werden können, wie z.B. Isophorondiamin oder 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan.

[0013] Die erfindungsgemäßen Hydrophilierungsmittel können z.B. folgendermaßen hergestellt werden.

[0014] Es wird 1 Mol IPDA, bevorzugt in Wasser oder Isopropanol, vorgelegt. Unter Rühren wird hierzu bei Raumtemperatur die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäure, z.B. Acrylsäure, hinzuge tropft. Die Umsetzung deutet sich durch eine leichte Exothermie an. Nach der Säurezugabe wird bei 40°C für 1 Stunde nachgerührt. Danach kann diese klare und

farblose Lösung des Hydrophilierungsmittels eingesetzt werden. Beispielsweise kann man diese Lösung in Form des berechneten Anteils zu der acetonischen NCO-Prepolymerlösung bei ca. 40°C geben, so daß das erfindungsgemäße Hydrophilierungsmittel in die PUR-Ketten eingebaut wird. Anschließend wird mit der berechneten Menge einer Base neutralisiert. Hierbei hat man es in der Hand, ob eine bleibende Hydrophilierung, also eine Neutralisation mit nichtflüchtig

n Metallhydroxiden, oder nur eine temporäre Hydrophilierung, also eine Neutralisation mit Aminen gewünscht wird. Anschließend wird die acetonische PUR-Lösung in Wasser dispergiert und, wie bekannt, durch destillative Entfernung des Acetons zu einer wäßrigen PUR-Dispersion für Beschichtungen weiterverarbeitet.

**[0015]** Wie teilweise bereits erwähnt, verfügen die erfindungsgemäßen Hydrophilierungsmittel über folgende vorteilhaften Eigenschaften:

- leichte Herstellbarkeit
- keine Gelbfärbung, statt dessen Farblosigkeit
- Wahlmöglichkeit der Salzbildung mit nichtflüchtigen Basen (Metallhydroxide) oder mit flüchtigen Basen (Amine)
- gute Verträglichkeit mit NCO-Prepolymeren
- Erweiterung des Angebots an carboxylathaltigen Dispergatoren.

**[0016]** Zu den beiden letzten Punkten folgende Erläuterung: Carboxylathaltige Hydrophilierungsmittel besitzen eine schwächere bleibende Hydrophilie als sulfonathaltige Hydrophilierungsmittel, weshalb man erstere auch für wäßrige Lackanwendungen oder Textilbeschichtungen mit hohem Eigenschaftsniveau bevorzugt. Auf dem Markt sind aber nur wenige derartige Hydrophilierungsbausteine, wie z.B. Dimethylolpropionsäure vorhanden. Die erfindungsgemäßen Hydrophilierungsmittel ergänzen das diesbezügliche Angebot und erweitern die chemischen Kombinationsmöglichkeiten, weil die neuen Hydrophilierungskomponenten auf dem bekanntermaßen gut verträglichen IPDA-Hartsegment basieren. Sie eignen sich daher sehr gut zur Beschichtung von Oberflächen der unterschiedlichsten Werkstoffe und Materialien z.B. können mit ihnen Textilwerkstoffe, Papier, Kunststoffe, Metalle, Glas usw. beschichtet werden.

### Beispiele

#### Beispiel 1

#### Ansatz:

#### [0017]

85,0 g (1 Val NH <sub>2</sub> )*	Isophorondiamin
36,0 g (0,5 Mol)	Acrylsäure
282,0 g	Wasser
403,0 g (1 Val NH/NH <sub>2</sub> )	Dispergatorlösung
	Festkörper: Ber. 30%
	1 Säureäquivalent: 806 g

\* bezogen auf C=C-Doppelbindung

#### Durchführung:

**[0018]** IPDA und Wasser werden bei Raumtemperatur vorgelegt. Hierzu tropft man unter Rühren Acrylsäure hinzu, wobei sich der Ansatz leicht erwärmt. Nach beendeter Acrylsäurezugabe wird 1 Stunde bei 45°C nachgerührt. Man erhält eine klare, farblose Dispergatorlösung (30%ig) mit einem NH/NH<sub>2</sub>-Äquivalent von 403 g und einem Säureäquivalent von 806 g.

**[0019]** Diese Dispergatorlösung kann auch ohne weiteres in konzentrierter Form, beispielsweise 50 oder 60%ig, hergestellt werden. Es besteht dann aber die Gefahr des Auskristallisierens bei Raumtemperatur. Lagert man diese festkörperreichen Varianten jedoch bei 60 -70°C, so bleiben sie auch flüssig.

**Beispiel 2** (Anwendungsbeispiel)**Ansatz:**

[0020]

235,0 g (0,236 Val)	eines Polycarbonates basierend auf Hexandiol-1,6 mit der OH-Zahl 56
80,0 g (0,080 Val)	eines Polytetramethylenglykols mit der OH-Zahl 56
10,0 g (0,020 Val)	eines monofunktionellen Ethylenoxidpolyethers mit Molekulargewicht 500
4,3 g (0,064 Val)	Dimethylpropionsäure
33,6 g (0,400 Val)	1,6-Diisocyanatohexan (HDI)
35,6 g (0,320 Val)	1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanomethyl-cyclohexan (IPDI)
28,2 g (0,070 Val)	Dispergator gemäß Beispiel 1
7,65 g (0,090 Val)	1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan (IPDA)
8,08 g (0,08 Val)	Triethylamin
612,0 g	Wasser
1055,43 g	Dispersion (40%ig)
	Viskosität (23°C) ca. 900 mPas

**Durchführung:**

[0021] Die obigen Polyole werden bei 100°C und 40 mbar 30 min. lang entwässert und auf ca. 90°C abgekühlt. Man gibt unter Rühren in einem Guß die beiden Diisocyanate hinzu und setzt für ca. 2 Stunden bei 90°C um. Man mißt einen NCO-Gehalt von 3,2%, berechnet sind 3,36%. Man verdünnt mit 400 g Aceton tropft die Mischung aus wäßriger Dispergatorlösung, IPDA und Triethylamin in die ca. 45°C warme acetonische NCO-Prepolymerlösung. Danach wird noch ca. 1 Stunde bei 45°C nachgerührt und mit Wasser dispergiert. Nach dem Abdestillieren des Acetons (45°C/100 mbar) erhält man eine milchig-blaue Dispersion mit einem Festkörpergehalt von ca. 40% und einer Viskosität (23°C) von ca. 900 mPas.

[0022] Die Dispersion hat als Lederbeschichtung gut Knickechtheiten, insbesondere bei Kälteknickeungen (über 10 000 bei -10°C und -30°C).

**Beispiel 3**

[0023] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung des erfindungsgemäßen Hydrophilierungs mittels in einem organischen Lösemittel.

**Ansatz:**

[0024]

170,0 g (2,0 Val)	Isophorondiamin
72,0 g (1,0 Mol)	Acrylsäure
358,0 g	Isopropanol
600,0 g (2,0 Val NH/NH <sub>2</sub> )	Dispergatorlösung
	Festkörper: Ber. ca. 40%

(fortgesetzt)

1 Säureäquivalent: Ber. 600 g

**Durchführung:**

[0025] Isophorondiamin und Isopropanol werden vorgelegt und auf 40°C erwärmt. Hierzu tropft man unter Rühren Acrylsäure, wobei man eine geringe Exothermie beobachtet. Nach der Acrylsäure-Zugabe wird 2 Stunden bei 45°C nachgerührt. Man erhält eine anwendungsfertige farblose Dispergatorlösung mit einem NH/NH<sub>2</sub>-Äquivalent von 300 g und einem Säureäquivalent von 600 g.

**Beispiel 4** (erfindungsgemäß)

[0026] Im Unterschied zu Beispiel 1 liegt hier eine 10 %ige Neutralisierung der Carboxylgruppen mit KOH vor.

**Ansatz:**

[0027]

85,0 g (1 Val NH <sub>2</sub> )	Isophorondiamin
36,0 g (0,5 Mol)	Acrylsäure
282,2 g	Wasser
2,8 g (0,05 Mol)	Kaliumhydroxid
406,0 g (1,0 Val NH/NH <sub>2</sub> )	Dispergatorlösung
	Festkörper: Ber. ca. 30,1 %
	1 Säureäquivalent: 902 g

**Durchführung:**

[0028] Man arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben und rührt nach beendeter Umsetzung noch die angegebene Menge an festem Kaliumhydroxid ein. Man erhält eine klare, farblose Dispergatorlösung (ca. 30 %ig), die bereits zu 10 Äquivalent-% bleibende Salzgruppen und noch 90 Äquivalent-% nicht neutralisierte Carboxylgruppen enthält. Das Äquivalentgewicht bezogen auf die einbaubaren NH bzw. NH<sub>2</sub>-Gruppen beträgt 406 g.

**Beispiel 5** (Anwendungsbeispiel)

[0029] In diesem Beispiel erfolgt die Neutralisierung des Dispergators zu 30 Äquivalent-% mit 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, das beim Aushärten (Wärme) der Beschichtung eingebaut wird. In der ausgehärteten Beschichtung liegt folglich eine bleibende Hydrophilierung von nur 10 Äquivalent-% seitens des KOH vor.

**Ansatz:**

[0030]

49,5 g (0,022 Val)	eines monofunktionellen Ethylenoxid-Propylenoxid-Polyethers mit der OH-Zahl 25
80,0 g (0,080 Val)	eines Polypropylenglykols mit der OH-Zahl 56
110,0 g (0,110 Val)	eines Polycarbonates auf Basis von 1,6-Dihydroxyhexan mit der OH-Zahl 56
110,0 g (0,110 Val)	eines auf Trimethylolpropan gestarteten Propylenoxyd-Polyethers mit der OH-Zahl 56

(fortgesetzt)

76,5 g (0,612 g)	4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan
12,18 g (0,14 Val)	Butanonoxim
60,90 g (0,15 Val)	Dispergator gemäß Beispiel 4
14,70 g (0,14 Val)	4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan
533,57	Wasser
1047,35 g	Dispersion
	Festkörper: 45 %
	Viskosität (23°C): ca. 500 mPa · s

Durchführung:

[0031] Die obigen Polyole werden bei 100°C 20 mbar entwässert und auf ca. 60°C abgekühlt. Danach gibt man unter Rühren in einem Guß die Gesamtmenge an reinem MDI hinzu, erwärmt langsam auf 70°C und setzt bei dieser Temperatur ca. 3 Stunden um, bis der NCO-Gehalt auf ca. 2,75 % abgesunken ist, berechnet ist ein NCO-Gehalt von 2,86 %.

Man verdünnt mit 500 g Aceton und stellt den Ansatz auf ca. 40°C und führt noch eine Kontroll-NCO-Messung durch. Gefunden wird ein NCO-Gehalt von ca. 1,2 %, berechnet sind 1,3 %. Danach gibt man Butanonoxim hinzu, rührt ca. 20 min. bei 40°C und ermittelt einen NCO-Gehalt von ca. 0,58 %, berechnet sind 0,67 %. Anschließend wird die Dispergatorlösung gemäß Beispiel hinzugegeben und ca. 30 min. bei 40°C nachgerührt, bis kein NCO-Gehalt mehr nachweisbar ist. Jetzt wird das Diamin eingerührt und nach ca. 15 min. mit Wasser dispergiert. Nach dem Abdestillieren des Acetons (45°C/100 mbar) erhält man eine milchig blaue Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 45 % und einer Viskosität bei 23°C von ca. 500 mPa · s. Die Dispersion ist trotz des potentiell reaktiven Charakters lagerstabil.

Eigenschaften der Beschichtung aus obiger Dispersion

[0032] Die Dispersion wird nach einem bestimmten Trocknungsprogramm (ca. 1 min. 80°C, ca. 1 min. 120°C und ca. 1 min. 140°C) zu einem Film bzw. zu einer Verklebung von PVC mit Polyamid verarbeitet.

Filmeigenschaften:

Modul 100 %	2,3 MPa
Zugfestigkeit tr.	11,0 MPa
Bruchdehnung tr.	490 %
Zugfestigkeit naß	8,8 MPa
Bruchdehnung naß	510 %
Vol. quell EE	502 %
Vol. quell H <sub>2</sub> O	33 %
Filmstärke	70 g/m <sup>2</sup>

Haftfestkeit auf Polyamid:

[0034]

5

trocken (N/2,5 cm)	34
naß (N(2,5 cm)	18

10

#### Patentansprüche

1. Hydrophilierungsmittel hergestellt durch Michael-Addition von 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-amino-methyl-cyclohexan mit 1 bis 2 Mol einer  $\alpha,\beta$ , ungesättigten Carbonsäure und gegebenenfalls anschließende Neutralisierung mit bis zu der COOH-Gruppe äquivalenten Menge (Erd)alkalihydroxid und/oder Aminen und/oder Ammoniak.
2. Verwendung der Hydrophobierungsmittel nach Anspruch 1 zur Herstellung von PUR-Dispersionen.
3. Verwendung von Hydrophilierungsmitteln nach Anspruch 1 zur Herstellung von Beschichtungsmitteln.
4. Verwendung der Hydrophilierungsmittel zur Beschichtung von Leder und Textilien und Bleichen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 916 647 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
09.04.2003 Patentblatt 2003/15

(51) Int Cl.7: **C07C 227/00**, C07C 229/14,  
C08G 18/08, C08G 18/44,  
C08G 18/48, C08G 18/80,  
C09D 175/04

(43) Veröffentlichungstag A2:  
19.05.1999 Patentblatt 1999/20

(21) Anmeldenummer: **98120724.4**

(22) Anmeldetag: **31.10.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **13.11.1997 DE 19750186**

(71) Anmelder: **BAYER AG**  
**51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **König, Eberhard, Dr.**  
**51375 Leverkusen (DE)**  
• **Schütze, Detlef-Ingo, Dr.**  
**51061 Köln (DE)**  
• **Meixner, Jürgen, Dr.**  
**47803 Krefeld (DE)**

(54) **Hydrophilierungsmittel, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung als Dispergator für wässrige Polyurethan-Dispersionen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Hydrophilierungsmittel, dessen Herstellung und Verwendung, insbesondere als Dispergator in wäßrigen PUR-Dispersionen.

**EP 0 916 647 A3**





Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 12 0724

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DATABASE CHEMLIST 'Online! STN; RN: 84540-26-1; EINECS No. 283-118-17, 1990 Database accession no. 136399 XP002209977 * Zusammenfassung * & ANNEX TO OFFICIAL JOURNAL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, C146A, 15. Juni 1990 (1990-06-15), ---	1	C07C227/00 C07C229/14 C08G18/08 C08G18/44 C08G18/48 C08G18/80 C09D175/04
A,D	DE 20 34 479 A (BAYER) 13. Januar 1972 (1972-01-13) * das ganze Dokument *	1	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198049 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1980-87149C XP002226440 & JP 55 135142 A (MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU KK), 21. Oktober 1980 (1980-10-21) * Zusammenfassung *	4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
X	EP 0 269 972 A (BAYER AG) 8. Juni 1988 (1988-06-08) * Zusammenfassung; Seite 3; Seite 10, Zeile 17 bis Zeile 24; Ansprüche 1-5 *	4	C07C C08G C09D
X	EP 0 000 568 A (BAYER AG) 7. Februar 1979 (1979-02-07) * Seite 23, Zeile 27 - Seite 24, Zeile 4; Ansprüche 1-4 *	4	
X	EP 0 312 890 A (BAYER AG ;MOBAY CORP (US)) 26. April 1989 (1989-04-26) * Seiten 2, 3, 9, 10; Ansprüche 1, 9 *	4	
	--- -/-		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 8. Januar 2003	Prüfer Rufet, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument --- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches  
Patentamt

Nummer der Anmeldung  
EP 98 12 0724

### GEBÜHRENPFlichtIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung mehr als zehn Patentansprüche.

- ☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn sowie für jene Patentansprüche erstellt, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn Patentansprüche erstellt.

### MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

- ☒ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
- ☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 12 0724

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DE 31 39 966 A (BAYER AG) 28. April 1983 (1983-04-28) * Seite 16, Zeile 27 - Seite 17, Zeile 5; Ansprüche 1,8 *	4	
X	US 5 008 325 A (SOTO JORGE ET AL) 16. April 1991 (1991-04-16) * Spalte 11 - Spalte 12; Anspruch 1 *	4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>BERLIN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>8. Januar 2003</b>	Prüfer <b>Rufet, J</b>
<p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : mündliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung eingeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen eingeführtes Dokument  Δ : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.92 (P04003)



Europäisches  
Patentamt

**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT  
DER ERFINDUNG  
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung  
EP 98 12 0724

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Anspruch : 1

Hydrophilierungsmittel hergestellt durch Michael-Addition

2. Ansprüche: 2,3

Verwendung der Hydrophilierungsmittel gemäß Anspruch 1 zur  
Herstellung von PUR-Dispersionen oder Beschichtungsmitteln

3. Anspruch : 4

Verwendung von beliebigen Hydrophilierungsmitteln zur  
Beschichtung

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 12 0724

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-01-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2034479 A	13-01-1972	DE 2034479 A1	13-01-1972
		BE 769808 A1	18-11-1971
		FR 2098341 A5	10-03-1972
		GB 1339357 A	05-12-1973
		IT 939317 B	10-02-1973
JP 55135142 A	21-10-1980	KEINE	
EP 0269972 A	08-06-1988	DE 3641494 A1	09-06-1988
		AT 85352 T	15-02-1993
		CA 1334231 A1	31-01-1995
		DE 3784030 D1	18-03-1993
		EP 0269972 A2	08-06-1988
		ES 2044894 T3	16-01-1994
		JP 2678448 B2	17-11-1997
		JP 63145317 A	17-06-1988
		US 4764553 A	16-08-1988
EP 0000568 A	07-02-1979	DE 2734576 A1	08-02-1979
		DE 2860231 D1	04-12-1980
		EP 0000568 A1	07-02-1979
		ES 472137 A1	16-03-1979
		IT 1105392 B	28-10-1985
		JP 54026897 A	28-02-1979
		US 4240942 A	23-12-1980
EP 0312890 A	26-04-1989	DE 3735587 A1	11-05-1989
		EP 0312890 A2	26-04-1989
		JP 1135815 A	29-05-1989
		US 4871798 A	03-10-1989
		US 5039733 A	13-08-1991
DE 3139966 A	28-04-1983	DE 3139966 A1	28-04-1983
US 5008325 A	16-04-1991	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**HYDROPHILIZING AGENT PRECURSOR, A PROCESS FOR ITS PREPARATION AND ITS USE AS A DISPERSING AGENT FOR AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSION**

5

**FIELD OF THE INVENTION**

The present invention relates to a new hydrophilizing agent and its preparation and use, in particular as a dispersing agent in aqueous polyurethane dispersions.

**BACKGROUND OF THE INVENTION**

10 It is known that NCO prepolymers are hydrophilized by reaction with suitable molecules with ionic groups, e.g., carboxylate anions. It is also known that polyurethanes hydrophilized in this way can be converted into polyurethane plastics which can then be dispersed in water for the production of coatings for substrates such as textiles, sheet metals, stone or wood. A review article by Rosthauser and  
15 Nachtkamp in "Advances in Urethane Science and Technology", Volume 10, page 121-162 (1987) summarizes the knowledge in this field.

ACS Registry Number 84540-26-1 discloses  $\beta$ -Alanine, N-[(5-amino-1,3,3-trimethylcyclohexyl)methyl]-,monopotassium salt. British Patent 1,339,357, (British  
20 version of DE-A 2,034,479), discloses dispersing agent building blocks made with the alkali metal salt of the addition product of an  $\alpha$ -olefinic carboxylic acid, i.e., acrylic acid, and an aliphatic diprimary diamine. Alkali metal salts used to make the alkali metal salt of the addition product of an  $\alpha$ -olefinic carboxylic acid and a diamine are prepared from the hydroxides, carbonates or bicarbonates of sodium,  
25 potassium or lithium. The alkali metal salts are critical, and there is no suggestion that the polyurethane latices can be made without the alkali metal salt of the addition product of an  $\alpha$ -olefinic carboxylic acid and a diamine. There is no suggestion that cyclic diamines, e.g., isophorone diisocyanate, can be used. The agents can be used to make polyurethane latices, which when dried, are intended to have little tendency  
30 to swell in water and suitable resistance to water. To make the polyurethane latices, a prepolymer containing isocyanate group reacts with the alkali metal salt of the

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



addition product of an  $\alpha$ -olefinic carboxylic acid and an aliphatic diamine.

These agents are disadvantageous because they are permanently hydrophilized (due to the presence of the non-volatile base content, e.g., sodium), and do not have the lower hydrophilicity that is desired in some applications. Correspondingly, the coatings formed by the dispersing agents after being applied and stoving of a polyurethane dispersion such that the textile coatings or the lacquers produced with them still have an increased sensitivity to water. It would be desired to develop a hydrophilizing agent sufficiently versatile so that it can have either temporary hydrophilicity or permanent hydrophilicity. Another disadvantage of this group of dispersing agents is the intense yellow-brown intrinsic color, which manifests itself noticeably in a troublesome manner in pale-colored coatings.

The object of the invention is to overcome the disadvantages above, and therefore provide a dispersing agent which on the one hand is colorless and on the other hand can be temporarily hydrophilized or permanently hydrophilized. It is a further object of the invention to develop a simple process for making the dispersing agent. This object has been achieved with the discovery of the compound according to the invention.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

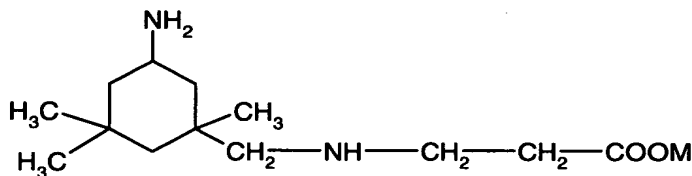
The invention relates to a hydrophilizing agent precursor prepared by the Michael addition of 1-amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexane with an  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid. The term "Michael Addition" is known and refers to the overall addition to  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds in which an  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compound undergoes a nucleophilic attack at the end of the double bond further from the carbonyl group. The hydrophilizing agent precursor can be permanently or temporarily neutralized to form a hydrophilizing agent, depending on the desired application. The invention also relates to the use of the hydrophilizing agent as a chain lengthener of NCO prepolymers for use in the preparation of an aqueous polyurethane dispersion. The invention also relates to a hydrophilized polyurethane coating on a substrate, e.g., leather and textiles.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The invention relates to a hydrophilizing agent precursor prepared by Michael addition of 1-amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexane with an  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid. IPDA is a known compound which can be obtained from commercial sources. The  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acids include but are not limited to acrylic acid, methacrylic acid or crotonic acid and can also be obtained commercially. Generally, the  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid is used in an amount ranging from 1 to 2 mol. Specific amounts are given in the examples below or can be readily obtained with routine experimentation. The fact that an  $\alpha,\beta$ -unsaturated acid is reacted directly with IPDA and that this reaction product is a storage stable, almost colorless compound is essential to the invention. This storage-stable compound can be incorporated into NCO prepolymer chains and then neutralized.

Preferably, the invention relates to the Michael addition product of IPDA and acrylic acid, in which a compound mixture of unreacted IPDA, mono-adduct and di-adduct forms. The mono-adduct predominantly formed has the formula



in which

M represents H, an alkali/alkaline earth metal, such as Na, K,  $^{1/2}\text{Ca}$  or  $^{1/2}\text{Mg}$ , or an amine moiety. Suitable amine moieties include  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{N(R)}_3$ , where R is methyl, ethyl and/or hydroxyether.

The hydrophilizing agent precursor of the invention is neutralized permanently or temporarily, depending on the needs of a specific application. Suitable neutralizing agents for temporary hydrophilization include but are not limited to (i) volatile tertiary amines, e.g., dimethyl ethanol amine or triethylamine, and (ii) diprimary

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

amines which can be incorporated by isophoronediamine or 4,4' diamino-dicyclohexylmethane, and the like. Suitable neutralizing agents for permanently hydrophilization include metal bases, e.g., alkali/alkaline earth metal hydroxide. Generally, the neutralizing agent is used in an amount up to the equivalent of the COOH groups. Specific amounts of the neutralizing agent are given in the examples below or can be readily obtained with routine experimentation.

The hydrophilizing agent precursor according to the invention can be used in any way to meet the objects of the invention. The hydrophilizing agent precursors according to the invention, for instance, can be prepared by first introducing 1 mol of IPDA into a reaction vessel, preferably in water or isopropanol.  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid, e.g., acrylic acid, can then be added dropwise into the reaction vessel at room temperature with stirring. The reaction manifests itself by a slight exothermicity. After the addition of the acid, the mixture is subsequently stirred at 40°C for 1 hour, and a clear colorless solution results. The clear and colorless solution of the hydrophilizing agent can then be suitably employed. For example, the solution can be added in a suitable amount to an acetonic NCO prepolymer solution at approx. 40°C, so that the hydrophilizing agent becomes incorporated into the polyurethane chains. Neutralization is then carried out with the calculated amount of base. It can then be decided whether a permanent hydrophilization, that is to say a neutralization with non-volatile metal hydroxides, or only a temporary hydrophilization, e.g., without an alkali metal. That is to say a neutralization with amines, is desired. An acetonic polyurethane solution can be dispersed in water in accordance with known techniques and further processed into an aqueous polyurethane dispersion for coatings by removal of the acetone by distillation. The preparation method generally does not utilize acyclic diamines. Specific amounts can be obtained by routine experimentation. Coatings can be made by applying the dispersion over a suitable substrate and drying the dispersion at a suitable temperature, e.g., 80°C.

The resulting film (coating) has properties which are suitable for substrates such as textile materials, paper, plastics, metals, and glass. Film properties can be

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

characterized by determining the film's modulus, tensile dry strength, elongation at break dry, tensile wet strength, elongation at break wet, and the like. Example 5 below shows film properties of a coating prepared in accordance to the invention. Properties of other coatings can be determined by routine experimentation.

5

As already mentioned in part, the hydrophilizing agents according to the invention have the following advantageous properties:

- easy preparation
- no yellow coloration, and instead colorlessness
- 10 - possibility of choice of salt formation with non-volatile bases (metal hydroxides) or with volatile bases (amines)
- good compatibility with NCO prepolymers
- extension of the range of carboxylate-containing dispersing agents available.

15

The last two points are explained as follows. Carboxylate-containing hydrophilizing agents have a weaker permanent hydrophilicity than sulfonate-containing hydrophilizing agents, and for this reason the former are also preferred for aqueous lacquer applications or textile coatings with a high level of properties. However, only few such hydrophilization building blocks exist on the market, such as

20

The hydrophilizing agents according to the invention supplement the range available in this respect and extend the possibilities of combinations of chemicals, because the new hydrophilizing components are based on the IPDA hard segment, which is

25

known to have a good compatibility. They are therefore particularly suitable for coating surfaces of the most diverse working substances and materials, e.g., textile materials, paper, plastics, metals, glass, etc., can be coated with them.

30

The invention is further described in the following illustrative examples. All parts are by weight unless otherwise indicated.

#### EXAMPLES

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Example 1Batch:

85.0 g	(1 eq NH <sub>2</sub> )*	isophoronediamine
36.0 g	(0.5 mol)	acrylic acid
282.0 g		water
<hr/>		
403.0 g	(1 eq NH/NH <sub>2</sub> )	dispersing agent solution
		solids: calc. 30%
		1 acid equivalent: 806 g

\* based on the C=C double bond

Procedure:

5 IPDA and water were initially introduced into the reaction vessel at room temperature. Acrylic acid was added dropwise to this mixture, while stirring, the mixture warming slightly. When the addition of the acrylic acid has ended, the mixture was subsequently stirred at 45°C for 1 hour. A clear, colorless dispersing agent solution (30%) with an NH/NH<sub>2</sub> equivalent weight of 403 g and an acid equivalent of 806 g was obtained.

10 This dispersing agent solution can also easily be prepared in concentrated form, for example 50 or 60%. However, there was then the risk of crystallizing out at room temperature. Nevertheless, if these high-solids variants were stored at 60 to 70°C, they also remain liquid.

15

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Example 2 (use example)Batch:

235.0 g	(0.236 eq)	of a polycarbonate based on hexane-1,6-diols of OH number 56
80.0 g	(0.080 eq)	of a polytetramethylene glycol of OH number 56
10.0 g	(0.020 eq)	of a monofunctional ethylene oxide polyether of molecular weight 500
4.3 g	(0.064 eq)	dimethylpropionic acid
33.6 g	(0.400 eq)	1,6-diisocyanatohexane (HDI)
35.6 g	(0.320 eq)	1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methyl-cyclohexane (IPDI)
28.2 g	(0.070 eq)	dispersing agent according to Example 1
7.65 g	(0.090 eq)	1-amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexane (IPDA)
8.08 g	(0.08 eq)	triethylamine
612.0 g		water
1,055.43 g		dispersion (40%)
		viscosity (23°C) approx. 900 mPa·s

5      Procedure:

The above polyols were dewatered at 100°C under 40 mbar for 30 min. and cooled to approx. 90°C. The two diisocyanates were added all at once, while stirring, and the reaction was carried out at 90°C for approx. 2 hours. An NCO content of 3.2% was measured, the calculated content being 3.36%. The mixture was diluted with 400 g acetone and a mixture of aqueous dispersing agent solution, IPDA and triethylamine was added to the acetonic NCO prepolymer solution, which has been heated to approx. 45°C. Thereafter, the mixture was subsequently stirred at 45°C for approx.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

another 1 hour and dispersed with water. After the acetone has been distilled off (45°C/100 mbar), a milky-blue dispersion with a solids content of approx. 40% and a viscosity (23°C) of approx. 900 mPa·s was obtained.

- 5 As a leather coating, the dispersion has suitable fastnesses to creasing, in particular cold creasing (over 10,000 at -10°C and -30°C).

### Example 3

- 10 This example describes the preparation of the hydrophilizing agent in an organic solvent.

#### Batch:

170.0 g	(2.0 eq)	isophoronediamine
72.0 g	(1.0 mol)	acrylic acid
358.0 g		isopropanol
<hr/>		
600.0 g	(2.0 eq NH/NH <sub>2</sub> )	dispersing agent solution
		solids: calc. approx. 40%
		1 acid equivalent: calc. 600 g

- 15 Procedure:

Isophoronediamine and isopropanol were initially introduced into the reaction vessel and heated up to 40°C. Acrylic acid was added dropwise to this mixture, while stirring, a slight exothermicity being observed. After the addition of the acrylic acid,

20 the mixture was subsequently stirred at 45°C for 2 hours. A ready-to-use colorless dispersing agent solution with an NH/NH<sub>2</sub> equivalent of 300 g and an acid equivalent of 600 g was obtained

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Example 4 (according to the invention)

In contrast to Example 1, there is a 10% neutralization of the carboxyl groups with KOH here.

5

Batch:

85.0 g	(1 eq NH <sub>2</sub> )	isophoronediamine
36.0 g	(0.5 mol)	acrylic acid
282.2g		water
2.8 g	(0.05 mol)	potassium hydroxide
406.0 g	(1.0 eq NH/NH <sub>2</sub> )	dispersing agent solution
		solids: calc. approx. 30.1%
		1 acid equivalent: 902 g

Procedure:

10 The procedure was as described in Example 1, and when the reaction has ended, the stated amount of solid potassium hydroxide was also stirred in. A clear, colorless dispersing agent solution (approx. 30%) which already contains permanent salt groups to the extent of 10 equivalent % and also 90 equivalent % non-neutralized carboxyl groups was obtained. The equivalent weight, based on the NH or NH<sub>2</sub> groups was 406 g.

15

Example 5 (use example)

20 In this example, neutralization of the dispersing agent was carried out to the extent of 30 equivalent % with 4,4'-diamino-dicyclohexyl-methane, which was incorporated during curing (heat) of the coating. Consequently, a permanent hydrophilization of only 10 equivalent % on the part of the KOH exists in the cured coating.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Batch:

49.5 g	(0.022 eq)	of a monofunctional ethylene oxide/propylene oxide polyether of OH number 25
80.0 g	(0.080 eq)	of a polypropylene glycol of OH number 56
110.0 g	(0.110 eq)	of a polycarbonate based on 1,6-dihydroxyhexane of OH number 56
110.0 g	(0.110 eq)	of a propylene oxide polyether started on trimethylolpropane of OH number 56
76.5 g	(0.612 g)	4,4'-diisocyanato-diphenylmethane
12.18 g	(0.14 eq)	butanone oxime
60.90 g	(0.15 eq)	dispersing agent according to Example 4
14.70 g	(0.14 eq)	4,4'-diamino-dicyclohexylmethane
533.57		water
1047.35 g		dispersion
		solids: 45%
		viscosity (23°C): approx. 500 mPa·s

Procedure:

- 5 The above polyols were dewatered at 100°C under 20 mbar and cooled to approx. 60°C. Thereafter, the total amount of polyurethane MDI was added all at once, while stirring, the mixture was heated slowly to 70°C and the reaction was carried out at this temperature for approx. 3 hours, until the NCO content has fallen to approx. 2.75%, an NCO content of 2.86% being calculated. The mixture was diluted with
- 10 500 g acetone and brought to approx. 40°C, and another control NCO measurement was carried out. An NCO content of approx. 1.2% was found, the calculated content being 1.3%. Thereafter, butanone oxime was added, the mixture was stirred at 40°C for approx. 20 min and an NCO content of approx. 0.58% was determined, the

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

calculated content being 0.67%. The dispersing agent solution according to Example 4 was then added and the mixture was subsequently stirred at 40°C for approx. 30 min, until no further NCO content was detectable. The diamine was now stirred in, and after approx. 15 min. the mixture was dispersed with water. After the acetone has been distilled off (45°C/100 mbar), a milky-blue dispersion with a solids content of 45% and a viscosity at 23°C of approx. 500 mPa·s was obtained. In spite of the potentially reactive character, the dispersion was stable on storage.

#### Properties of the coating from the above dispersion

The dispersion was processed to a film or a gluing layer between PVC and polyamide according to a particular drying program (approx. 1 min. 80°C, approx. 1 min. 120°C and approx. 1 min. 140°C).

#### Film properties:

15	100% modulus	2.3 MPa
	Tensile strength dry	11.0 MPa
	Elongation at break dry	490%
	Tensile strength wet	8.8 MPa
	Elongation at break wet	510%
20	Swelling vol. EE	502%
	Swelling vol. H <sub>2</sub> O	33%
	Film weight	70 g/m <sup>2</sup>

#### Adhesive strength on polyamide:

25	dry	(N/2.5 cm)	34
	wet	(N/2.5 cm)	18

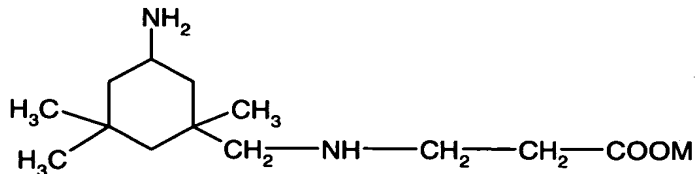
Although the invention has been described in detail in the foregoing for the purpose of illustration, it is to be understood that such detail is solely for that purpose and that variations can be made therein by those skilled in the art without departing from the spirit and scope of the invention.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A method for making an aqueous polyurethane dispersion comprising the sequential steps of:
  - (a) reacting (i) 1-amino-3,3,5-trimethyl-5-amino-methyl-cyclohexane with (ii) an  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid to form a hydrophilizing agent precursor; and
  - (b) adding the hydrophilizing agent precursor to an NCO prepolymer solution,
  - (c) adding a neutralizing agent to the prepolymer solution in an amount up to the equivalent of the COOH groups to form the hydrophilizing agent, the neutralizing agent comprising a component selected from the group consisting of alkali/alkaline earth metal hydroxides and amines.
  - (d) dispersing the polyurethane solution in water to form the polyurethane dispersion.
2. The method of Claim 1, wherein the  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid is used in an amount ranging from about 1 to 2 moles.
3. The method of Claim 1, wherein the  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid comprises a component selected from the group consisting of acrylic acid, methacrylic acid and crotonic acid.
4. The method of Claim 1, wherein the hydrophilizing agent comprises a component having the formula:

THIS PAGE BLANK (USPTO)



wherein

M consists of an alkaline metal and an amine moiety.

- 5
5. The method of Claim 1, wherein the method does not utilize acyclic diamines.
6. The method of Claim 1, wherein the method does not utilize an alkali metal as a neutralizing agent.
- 10
7. The hydrophilizing agent used to make the polyurethane dispersion of Claim 6.
- 15
8. The polyurethane dispersion formed by the method of Claim 1.
9. A coating formed by applying the polyurethane dispersion of Claim 8 on a substrate to form a liquid coating and drying the liquid coating.
- 20
10. The coating of Claim 9, wherein the substrate comprises a component selected from the group consisting of textile materials, paper, plastics, metals, and glass.
11. A method for making an aqueous polyurethane dispersion by
- 25
- (a) combining a hydrophilizing agent with an NCO prepolymer solution, and (b) dispersing the polyurethane dispersion in water;

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



wherein the hydrophilizing agent is made by:

- 5           (i)     reacting   (i)   1-amino-3,3,5-trimethyl-5-amino-methyl-cyclohexane  
              with (ii) an  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid to form a hydrophilizing  
              agent precursor; and
- 10          (ii)    adding a neutralizing agent to the precursor solution in an amount up  
              to the equivalent of the COOH groups to form the hydrophilizing  
              agent, the neutralizing agent comprising a component selected from  
              the group consisting of alkali/alkaline earth metal hydroxides and  
              amines.

12.    The dispersion of Claim 11.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**HYDROPHILIZING AGENT PRECURSOR, A PROCESS FOR ITS PREPARATION AND ITS USE AS A DISPERSING AGENT FOR AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSION**

**ABSTRACT OF THE DISCLOSURE**

A new hydrophilizing agent precursor made by Michael addition of 1-amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexane with an  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid; its preparation and use, particularly as a dispersing agent in aqueous polyurethane dispersions.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**